

- (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM  
 (11) 1-277337 (A) (43) 7.11.1989 JP  
 (21) Appl. No. 63-106940 (22) 28.4.1988  
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>(2)  
 (72) SUSUMU FUJIMORI(6)  
 (51) Int. Cl. G11B7/24, B41M5/26

**PURPOSE:** To provide the recording medium which has the long-period preservable property of recording and high-speed erasing property of recording in combination by providing a recording layer consisting of an alloy having a specific compsn. to said medium.

**CONSTITUTION:** The recording layer consisting of the alloy having the compsn. expressed by the formula  $Sb_xTe_{1-x}$  ( $0.4 \leq x < 0.7$ ) is provided. The Sb-Te alloy constituting the recording layer consists of 40~70atomic%, more preferably 45~65atomic% Sb and the balance the element Te. The recording layer having the long-period stability of the good writing state, the high-speed erasing property and the repetitiveness of writing-erasing in combination is not obtainable if the content of the Sb is below 40atomic%. The recording medium well provided with the required characteristics such as the long-period preservable property of the writing state, the high-speed erasing property and the repetitiveness of the writing-recording is thereby obtd.

- (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM  
 (11) 1-277338 (A) (43) 7.11.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-106941 (22) 28.4.1988  
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>(2)  
 (72) SUSUMU FUJIMORI(5)  
 (51) Int. Cl. G11B7/24, B41M5/26

**PURPOSE:** To provide the recording medium which has the long-period preservable property of recording and high-speed erasing property of recording in combination by providing a recording layer consisting of an alloy having a specific compsn. to said medium.

**CONSTITUTION:** The recording layer consisting of the alloy having the compsn. expressed by the formula  $(Sb_xTe_{1-x})_yM_z$  is provided. In the formula  $x$  is  $0.4 \leq x < 0.7$  number;  $y$  is  $\leq 0.2$  number;  $M$  is one kind of the element selected from the group consisting of Ag, Al, As, Au, and Zn, etc. The long-period stability of the writing state and the high-speed erasing property are not obtainable in combination if the  $(x)$  indicating the ratio of Sb to Te is below 0.4. The crystallization temp. of the alloy film is increased and the stability in the amorphous state is improved by the addition of the element  $M$  but the stable repetitiveness of writing and erasing is lost if the  $(y)$  indicating the ratio of the element  $M$  exceeds 0.2. The recording medium provided with the requirements such as long-period preservable property of the writing state, the high-speed erasing property and the repetitiveness of the writing-erasing with good balance is thereby obtd.

- (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM  
 (11) 1-277339 (A) (43) 7.11.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-106942 (22) 28.4.1988  
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>(2)  
 (72) SUSUMU FUJIMORI(5)  
 (51) Int. Cl. G11B7/24, B41M5/26

**PURPOSE:** To provide the recording medium having the long-period preservable property of recording and the high-speed erasing property of recording in combination by providing a recording layer consisting of an alloy of an A-Te system in which A is selected from As, Bi and Sb and which is of a single phase.

**CONSTITUTION:** The recording layer consisting of the alloy (excluding the compds. of stoichiometric compsn.) of the A-Te system in which A is selected from the As, Bi and Sb and which is of the single phase. The representative examples of the alloy compsn. include  $As_xTe_{1-x}$  ( $0.45 \leq x \leq 0.55$ ),  $Bi_xTe_{1-x}$  ( $0.45 \leq x \leq 0.55$ ), and  $Sb_xTe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.6$ ). The recording layer is thus formed of the thin Te alloy formed by adding the element selected from the As, Bi and Sb to the Te at the concn. fairly higher than heretofore. The recording medium having the long-period preservable property of the writing state, the high-speed erasing property and the repetitiveness of the writing-erasing in combination is thereby obtd.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-277338

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

A-8421-5D  
X-7265-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)11月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭63-106941

⑰ 出 願 昭63(1988)4月28日

⑱ 発 明 者 藤 森 進 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑲ 発 明 者 船 越 直 博 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑲ 発 明 者 山 崎 裕 基 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
㉒ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号  
㉓ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 式:  $(Sb_{1-x}Te_x)_yM_z$

(ここで、 $x$  は、 $0.4 \leq x < 0.7$  の数であり、 $y$  は、 $y \leq 0.2$  の数であり、 $M$  は Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pt, Se, Si, Sn 及び Zn からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。) で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体であって、前記記録層の上面及び下面の少なくとも一方に、無機酸化物、無機窒化物、金属フッ化物、金属硫化合物及び有機高分子物質から選ばれる少なくとも1種からなる保護層が設けられている光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光記録媒体に関し、特に、記録情報

の長期安定性、高速消去性及び書込-消去の繰返し性が改良された書換型レーザー光記録媒体として好適な光記録媒体に関する。

(従来の技術)

近年、小型で高性能のレーザーの進歩に伴って、収束レーザー光を照射して基板上に設けられた金属薄膜に情報の記録を行う記録媒体が、高密度、大容量の記録を可能にするものとして期待されている。中でも、金属薄膜の非晶質-結晶質の転移に基づいて記録を行う書換型レーザー光記録媒体は、情報の書込みをレーザー光により金属薄膜を融点以上に加熱後、急冷して非晶質化させることにより行い、また情報の消去をレーザー光により金属薄膜を融点以上に加熱後、徐冷して結晶質化させることにより行うもので、情報の書込と消去を多数回繰り返して行うことができる利点があり、特に注目されている。

このような書換型レーザー光記録媒体では、(a) 光ディスクのような高速記録を求められる場合においても、書込時にレーザー光出力20mW以下、パ

ルス幅100nsec以下、消去時にパルス幅1μsec以下という厳しい条件下で動作しうること、(b) 込と消去の安定した繰り返し性を有すること(実用的には、 $10^3$ 回以上とされている)、(c) 込状態の室温付近での長期安定性が高いこと(実用的には、10年以上とされている)などが要求される。しかし、これらの要求特性をバランスよく兼ね備えた記録媒体は、未だ開発されていない。

例えば、純Teはガラス転移温度が室温程度(約20℃)と低く、非晶質化させても短時間で容易に結晶質化してしまうため記録層として用いることができないので、従来、Teに10~20原子%程度のGe, Sb, As, Bi等の不純物元素を添加することによりガラス転移温度を100℃以上に高めたTe合金膜が記録層として提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

上記のTe合金膜によれば10年以上という書込状態の長期安定性を得ることができるが、その場合、書込状態を消去するのに10μsec以上、通常10~数100μsecのパルス幅のレーザー光を照射しな

ければならなくなるため高速消去性が失われる。

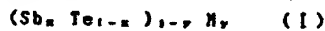
このように、従来の書換型レーザー光記録媒体は、前記の要求特性を十分に兼ね備えていないという問題がある。

そこで、本発明の目的は、前記の要求特性をバランス良く兼ね備えた書換型レーザー光記録媒体を提供することにある。特に、記録の長期保存性と記録の高速消去性を兼ね備えた書換型レーザー光記録媒体を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

前述のように、従来、Teに不純物元素を添加しその添加量を増して行くと、非晶質状態の長期安定性は向上するものの、結晶化速度が低下して高速消去性が低下する。そればかりでなく、書込、消去の繰り返しにより相分離等の不可逆変化が発生して繰り返し性も低下するものと考えられていた。ところが、本発明者らは、Teに従来のよりもかなり高濃度でSbを添加したTe合金薄膜で記録層を形成することにより、意外にも上記の目的を達成しうる記録媒体が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、式(1)：



(ここで、 $x$ は、 $0.4 \leq x < 0.7$ の数であり、 $y$ は、 $y \leq 0.2$ の数であり、 $M$ はAg, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pt, Se, Si, Sn及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。)

で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体を提供するものである。

本発明の記録媒体の記録層を構成するTe合金は、前記の組成を表す式(1)において、 $x$ が0.4以上0.7未満、好ましくは0.45~0.65の数であり、 $y$ が0.2以下、好ましくは0.05~0.15の数である。Teに対するSbの割合を示す $x$ が0.4未満では、書込状態の長期安定性、高速消去性を兼ね備えた記録層を得ることができない。また、元素 $M$ の添加により、合金膜の結晶化温度が高まり非晶質状態の安定性が向上し(特に、As, Ge, Se及びSiが効果的で、中でもAs, Geが好ましい。)、またレーザー光照射による結晶化ひいては消去の一

層の高速化が達成される(特に、Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ga, In, Ge, Pb, Pt, Sn及びZnが効果的で、中でもGe, Inが好ましい。)が、この元素 $M$ の割合を示す $y$ が0.2を超えると、書込と消去の安定した繰り返し性が損なわれる。

本発明の記録媒体では、記録層は、通常、基板上に形成される。記録層の形成方法は、特に制限されず、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、などを用いることができる。記録層の厚さは、通常、200~1000Åの範囲である。

また、用いられる基板としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂等の合成樹脂、バイレックスガラス等のガラスなどが挙げられる。基板の厚さは、通常、1.2~1.5mmの範囲である。

本発明の記録媒体では、記録層の上面及び下面の少なくとも一方、通常両面に、レーザー光による加熱の際に記録層に穿孔や変形が生じたり、合成樹脂製の基板に不可逆的な変形などが生じるのを防止するため、また記録層の酸化防止のために

保護層（オーバーコート層、アンダーコート層）を設けることが望ましい。保護層の材料としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の無機酸化物、 $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の無機窒化物、 $\text{HgF}_2$ 、 $\text{CeF}_3$ 等の金属フッ化物、 $\text{ZnS}$ 等の金属硫化物及びポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド等の有機高分子物質などが挙げられる。これらの無機材料からなる保護層は、例えば、電子線加熱蒸着等の蒸着法、スパッタリングなどの方法で形成できる。また有機高分子物質からなる保護層は、蒸着、スパッタリング等の方法で形成することができ、またテトラメチルスズ等のプラズマ重合膜も用いることができる。保護層の厚さは、通常、200 ～ 1500 Å の範囲である。

一般に、無機系の保護層は耐熱性に優れるため不可逆的な変形などが起こり難く、書込－消去の繰り返し性の高い記録媒体を得るのに特に適している。有機系の保護層は熱伝導率が小さいのでレ

ーザー光により記録層の合金膜の温度を融点以上に高める際に熱拡散によるエネルギー損失が少なく、そのためより短いパルス幅のレーザー光で込、消去を行うことができる利点がある。

本発明の記録媒体を製造する際に、基板として、耐熱性の高いポリイミド等の耐熱性プラスチック、バイレックス等の耐熱性ガラスを使用すると、レーザー光による加熱時の基板の変形などの恐れがないので、アンダーコートの保護層は不要であり、書込－消去の繰り返しの再現性向上に有利である。

また、本発明の記録媒体の形態は特に限定されず、例えば、ディスク状、カード状などが挙げられる。

#### 〔作用〕

本発明の記録媒体のバランスのとれた優れた特性が達成される理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは $\text{Sb}$  40 ～ 70原子%の組成の $\text{Te-Sb}$ 合金は $\text{Sb}_3\text{Te}_2$ の単相となることを見出しており、このことが単相状態のままでの書込－消去の繰り返しを可能にし、さらに融点及び結晶化温度が適度

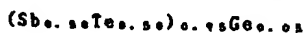
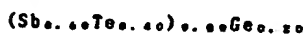
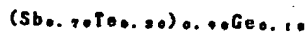
であることとあいまって、前記した種々の相対立する要求特性を向上させているものと推察される。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

##### 実施例 1

(1) 基板として、寸法50mm四方、厚さ1.2 mmのバイレックスガラス板、同寸法のポリカーボネート樹脂板及び直径 130mm、厚さ1.2 mmのポリカーボネート樹脂円板の3種を使用した。まず、これらの基板の片面に電子線蒸着法により膜厚 150nmの $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。次にその上に電子線加熱蒸着法により、下記に示す12種類の組成を有する、膜厚1000Åの $\text{Sb-Te-Ge}$ 合金膜を形成した。



蒸着は、 $1 \times 10^{-5}$  Torrの真空中で行い、 $\text{Sb}$ と $\text{Te}$ と $\text{Ge}$ の3つの蒸着源に対する電子線出力を変化させることにより生成する合金膜中の $\text{Sb}$ 及び元素 $\text{H}$ の含有量を調節した。上記の組成はX線光電子分光分析により確認したものである。次に、得られた記録層である $\text{Sb-Te}$ 合金膜の上に電子線蒸着法により膜厚1500Åの $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。こうして作成した記録媒体の性能を次のようにして評価した。

#### (2) 書込、消去特性

方形のポリカーボネート板及びバイレックスガラス板を基板として作成した記録媒体を試料として用いた。

光源として $\text{AlGaAs}$ レーザーダイオード（発振波長8300Å）を用い、直径 1.4 μm に収束したレー

レーザー光を記録媒体の基板側から照射して書込と消去を行った。

記録層の非晶質-結晶質の状態変化は、一般に結晶質状態のほうが非晶質状態よりも光の反射率が低いことを利用して、記録媒体の記録部に再生用レーザー光（連続発振、レーザー光出力 0.1mW）を照射した際の反射光量を測定し、反射率の相対変化  $\Delta R/R$ （ $R$ ：結晶質状態の反射率、 $\Delta R$ ：非晶質状態と結晶質状態の反射率の差）を求め指標とした。なお、上記で製造したままの記録媒体の合金膜は非晶質と結晶質の中間状態にあるので、予め、一旦連続発振のレーザー光を照射して合金膜を融点以上に加熱後徐冷して完全に結晶質化した後に使用した。

#### 書込

レーザー光の出力を15mWと一定とし、種々のパルス幅のレーザー光を照射して反射率の相対変化が30%となる書込可能条件を調べた。その結果、実施例の試料では、基板が方形ポリカーボネート板である記録媒体では30~70nsecであり、基板が

に、書込は、レーザー光の出力 15mW、パルス幅 90nsecで行い、消去は、レーザー光の出力 6mW、パルス幅 200nsecで行い、書込と消去を繰り返した。

その結果、実施例の試料では、いずれも再現性が良く $10^5$ 回以上の書込-消去の繰り返しが可能であった。繰り返し数が $5 \times 10^5$ 回を超えると、Sb含有量が40%及び70%の試料は完全には消去することができなくなったが、その他の実施例の試料はなお再現性が良好であった。

#### (3)光ディスク特性

前記のポリカーボネート円板を基板とする記録媒体を試料として用い、光ディスクとしての搬送波対雑音比（C/N比）を次のようにして評価した。

書込時のレーザー光の出力 15mW、パルス幅 100nsecとし、再生時のレーザー光の出力 1.2mW、ディスク回転数1800rpmで記録、再生の実験を行ったところ、実施例の試料ではいずれの場合もC/N比は55dB以上であった。

バイレックスガラス板である記録媒体では60~90nsecであった。

#### 消去

上でき込んだ信号を、照射するレーザー光の出力とパルス幅を変えて消去を試み、消去可能な最も短いパルス幅を消去速度として評価した。実施例の試料ではいずれの場合も、パルス幅 100nsec以下の高速消去が可能であった。Geを含まない比較例の試料では、200nsecであった。

#### 書込状態の安定性

上で書込を行ったバイレックスガラス板を基板とする試料に、室温から250℃までの種々の温度で熱処理を加え、書込信号が100secの熱処理で半減する温度を調べ、この温度を結晶化温度とした。その結果、実施例の試料ではいずれの場合も結晶化温度は150℃以上であった。これは、室温では非晶質状態が10年以上安定であることを意味する。

#### 書込-消去の繰り返し性

基板としてバイレックスガラス板を用いた試料

引き続きディスクの情報書込部を出力 6mWのレーザー光で走査したところ、実施例のディスクではいずれの場合も書き込んだ情報を完全に消去することができた。

上記の書込-消去を $10^5$ 回繰り返ししたが、C/N比の減少は認められず、また消し残りは生ぜず完全に消去可能であった。

#### 実施例2

式(1)における元素Mとして、Geの代わりにAg, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, In, Pb, Pt, Se, Si, Sn又はZnを使用した以外は、実施例1と同様にして記録媒体を製造し評価した。実施例1と同等の性能が確認された。中でも、Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ga, In, Pb, Pt, Sn及びZnは高速消去性の向上に特に有効であり、As, Se及びSiは書込状態の安定性向上に特に有効であることがわかった。

#### 実施例3

記録層及び上下の保護層をRFスパッタリングにより形成した以外は実施例1と同様にして記録媒体を製造した。記録層形成のスパッタリングは、

スパッタリングガスとしてArを用い、ガス圧  $5 \times 10^{-4}$  Torr、RF出力100Wで行い、記録層であるSb-Te-Ge合金膜の組成は、ターゲットであるSb-Te-Ge合金の組成を変えることにより調節した。

得られた記録媒体を実施例1と同様にして評価したところ、書込状態の長期安定性、高速消去性、書込-消去の繰り返し性のすべての点において、実施例1と同等の結果が得られた。

〔発明の効果〕

本発明の光記録媒体は、従来、同時に向上させることができなかった書込状態の長期保存性、高速消去性及び書込-消去の繰り返し性などの要求特性をバランスよく備えており、書換型レーザー光記録媒体として優れたものである。

代理人 弁理士 岩見谷 周志

第1頁の続き

⑫発明者	八 木	生 剛	東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑬発明者	中 村	直 夫	千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社中央研究所内
⑭発明者	岡	公 一	千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社中央研究所内